

D2a

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52918

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/16 6/00	M J Q M F L		C 0 8 F 210/16 6/00	M J Q M F L

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-203121	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月9日	(72) 発明者	古田 啓 三重県四日市市大井手2丁目3-23
		(72) 発明者	伊達 浩太郎 三重県四日市市別名3丁目4-1
		(72) 発明者	小楠 達彦 三重県四日市市羽津戊746-36

(54) 【発明の名称】 臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体を得る。

【解決手段】 メタロセン触媒存在下、共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、

(a) 30~150℃の空気または不活性ガスによって、0.03~3m³/hrの流量で0.5~72時間乾燥、および/または (b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001~0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5~30時間浸漬する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合して得られる樹脂をエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、

(a) 30～150℃の空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および/または(b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前/乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレン・ α -オレフィン共重合体に関し、詳しくは、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートあるいは医療用容器などの用途に適する臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン・ α -オレフィン共重合体は、主用途の包装材料として、易ヒートシール性、内容物に対する安全性、衛生性などに優れていることから、包装材料の最内面に使用されることが多い。しかし、エチレン・ α -オレフィン共重合体には、未反応モノマー、重合系や触媒に添加された各種溶剤、重合時に副生した各種低分子量化合物などの重合操作に由来する揮発成分が残留し、それによって加工時の発煙、目やに、異臭の発生原因となるばかりか、加工後の包装材料にまで臭が残る場合がある。このような材料を食品の包装に使用すると、エチレン・ α -オレフィン共重合体から発生した臭気が移行して、食品の香りだけでなく味をも損なうことになるため、特に包装材料として使用する場合は、臭気を低減させる必要がある。また、チーグラ型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体の臭気の低減方法として、例えば、重合操作の際における乾燥を十分に行う方法、溶媒で抽出する方法、造粒時に脱気する方法、熱風によって加熱する方法などが知られている。しかし、チーグラ型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、これらいずれの方法によっても臭気成分の除去が困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法の提供を目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタロセ

ン触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体を極めて容易に臭気の少ないものとしてできること、およびその中の揮発成分の含有量と臭気の強さとの間には相関があることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は、メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合して得られる樹脂をエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、(a) 30～150℃の空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および/または(b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前/乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0006】以下、本発明の詳細について説明する。

【0007】本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば、以下に例示するような公報に開示されている方法によって製造することができる。

【0008】特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-296008号公報、特開昭63-22804号公報、特開平3-163008号公報、特開昭58-19309号公報、特開昭60-862号公報、特開昭63-61010号公報、特開昭63-152608号公報、特開昭63-264606号公報、特開昭63-280703号公報、特開昭64-6003号公報、特開平1-95110号公報、特開平3-62806号公報、特開平1-259004号公報、特開昭64-45406号公報、特開昭60-106808号公報、特開昭60-137911号公報、特表昭63-501369号公報、特開昭61-221207号公報、特開平2-22307号公報、特開平2-173110号公報、特開平2-302410号公報、特開平1-129003号公報、特開平1-210404号公報、特開平3-66710号公報、特開平3-70710号公報、特開平1-207248号公報、特開昭63-222177号公報、特開昭63-222178号公報、特開昭63-222179号公報、特開平1-12407号公報、特開平1-301704号公報、特開平1-319489号公報、特開平3-74412号公報、特開昭61-264010号公報、特開平1-275609号公報、特開昭63-251405号公報、特開昭64-74202号公報、特開平2-41303号公報、特開平1-31488号公報、特開平3-56508号公報、特開平3-70708号公報、特開平3-

70709号公報、特開平4-8704号公報、特開平4-11604号公報、特開平4-213305号公報、特開平5-310829号公報、特開平5-320242号公報、特開平6-228222号公報、EP0612769号公報などが挙げられる。

【0009】このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば、シクロペンタジエニル誘導体を含有する有機遷移金属(I)と、これと反応してイオン性の錯体を形成する化合物(II)および/または有機金属化合物(III)からなる触媒の存在下で、エチレン単独またはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを共重合することにより製造できるが、これらに限定されるものではない。

【0010】炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン、ステレンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を共重合に用いることができる。

【0011】また、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体の形態は特に制限はなく、重合操作によって得られた粉末、それを造粒して得られたペレット、各種の方法によって成形して得られた容器、フィルム、シート、その他の成形品などのいずれであってもよい。

【0012】また、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、必要に応じて、他の樹脂、酸化防止剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、滑剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機・有機充填剤、造核剤、透明化剤、着色剤、有機過酸化物、触媒中和剤、可塑剤等の一般に熱可塑性プラスチックに用いられる添加剤を使用してもよい。

【0013】メタロセン触媒を使用して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラ型触媒を使用して得られたものよりも組成分布が狭いため、臭気の原因となる低分子量成分の残存量が少なく、また、重合活性が高いために残留溶媒量が少なく、容易に臭気の少ないものにすることが可能である。

【0014】重合方法については、メタロセン触媒存在下で重合が行われれば、いずれの方法を用いてもよく、例えば、高压重合法における重合は、重合体を溶液状態に維持し、かつ重合活性を高めるために120℃以上、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ重合活性を低下させないために300℃以下の温度で、500kgf/cm²G以上の圧力で行うのが好ましい。また、気相重合法における重合は、共重合体が粉体状態であることから高温は好ましくなく、100℃以下であることが必要であり、重合温度の下限は特に限定されない

が、重合活性を高めるために50℃以上が好ましい。また、重合活性を高めるために、予めオレフィンにより予備重合せしめた触媒成分と有機アルミニウム化合物およびイオン化イオン性化合物を用いて行うのが好ましい。また、溶液重合法における重合は、重合温度は、共重合体が溶液状態であることおよび重合活性を上げることを考慮して、120℃以上であることが必要である。重合温度の上限は特に限定されないが、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ触媒効率を低下させないために300℃以下が好ましい。また、重合時の圧力については特に限定されないが、重合活性を上げるために大気圧以上が好ましい。

【0015】臭気の改善されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を得るには、製造工程の中で、粉末の乾燥を十分に行う方法、炭化水素溶媒で洗浄する方法、ペレットに造粒する工程において、押出機に脱気設備を設け、熔融時に脱気する方法、また、該脱気に際し、水を添加し、脱気効果を高める方法、さらにまた、ホッパードライヤーなどによりペレットを再度熱風下で乾燥する方法や熱水にペレットを浸漬する方法などがあり、特にホッパードライヤーでの熱風乾燥や熱水にペレットを浸漬する方法が効果的である。

【0016】熱風によって乾燥する方法においては、特に限定されるものではないが、例えば、ホッパードライヤーにエチレン・ α -オレフィン共重合体のペレットを入れ、エチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり0.03~3m³/hr、好ましくは0.05~2m³/hrの熱風を0.5~72時間、好ましくは1~48時間送風し、熱風を30~150℃、好ましくは共重合体の軟化点より10℃低い温度に加熱することによって行えばよく、送風する媒体としては、通常、空気または不活性ガスが用いられるが、好ましくは空気である。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、72時間を越えるとサイロ数が増加し、生産上好ましくない。また、処理温度が30℃未満では十分な効果が得られず、150℃を越えるとホッパードライヤー中で共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。熱風量が0.03m³/hrより少ない場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、3m³/hrより多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。

【0017】また、熱水に浸漬する方法においては、特に限定されるものではないが、浸漬させる熱水の温度は、30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の温度であり、通常、30℃以上130℃以下、好ましくは40℃以上100℃以下で浸漬させる。浸漬させる熱水の量は、通常、処理されるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同容量以上が用いられるが、好ましくは2倍量以上が用いられる。処理時間は特に制限がなく、熱水の温度および熱水中に導入する気体量により適

時調整されるが、通常、0.5～30時間、好ましくは1～12時間である。熱水中に導入する気体としては、空気、不活性ガス等の一般的な気体を用いられるが、好ましくは空気または空気と不活性ガスとの混合気体を用いられ、導入量は、エチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり0.001～0.5m³/hr、好ましくは0.03～0.3m³/hrの範囲である。上記処理温度が30℃未満では十分な効果が得られず、エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点以上では共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。また、浸漬させる熱水量がエチレン・ α -オレフィン共重合体と同容量より少ない場合には、共重合体が熱水で十分に浸漬されないため十分な効果が得られない。また、導入気体量が0.001m³/hrより少ない場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、0.5m³/hrより多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、30時間を越えると生産効率が悪くなるため、生産上好ましくない。

【0018】さらに、上記2つの処理方法を併用してもよい。

【0019】上記の処理方法により臭気の改善を行うに際しては、炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量を指標とし、該総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上になるように各処理条件を設定すれば、十分な臭気改善を達成することができる。

【0020】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる臭気の測定）本発明のメタロセン触媒存在下で重合して得られる臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定した炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上のものである。この値が200以上であれば、該共重合体から発生する臭気や該共重合体で包装された内容物へ移行する臭気は、人の嗅覚では感じとれないか、または気にならない程度のものであるとすることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】エチレン・ α -オレフィン共重合体が含有する揮発成分は、密閉容器内の該共重合体を窒素雰囲気下150℃で60分加熱後、気相部をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより分析することによって行った。

【0023】ヘッドスペースガスクロマトグラフィー測定および臭気評価条件の詳細は、次のとおりである。

【0024】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィー

測定）エチレン・ α -オレフィン共重合体の測定は、以下の①～④の条件に従って行った。

【0025】①装置

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー：島津GC9A

②カラム

充填剤：クロマトパッキング社ULBON-HP

キャピラリー：内径0.53mm、長さ15m

③測定試料

試料量：7g（窒素雰囲気下で精秤）

試料ビン：ガラス製（容量20cc）

④ガスクロマトグラフィーの条件

保温温度：150℃

保温時間：60分

カラム初期温度：45℃

カラム初期時間：10分

カラム昇温速度：10℃/分

カラム最終温度：250℃

カラム最終時間：10分

気化室温度：150℃

シリンジ温度：150℃

検出器極性：1

検出器レンジ：1

周期：70分

上記の①～④の条件で測定を行い、炭素数12以下の炭化水素の総ピーク面積を揮発分の総量とし、定量は、ノルマルヘキサン換算で行った。

【0026】（ペレットの臭気評価）ペレット100gを500ccのガラス製試料ビンに充填し、密封した後、室温で24時間放置し、10名のパネラーにより、臭いの強さを判定した。パネラーにおける判定基準は、

0：全く臭わない

1：わずかに臭う

2：はっきり臭う

3：激しく臭う

とし、10名の合計値で評価した。

【0027】（フィルムの臭気評価）ペレット10kgを直径50mmのインフレーション装置にて、成形温度160℃で厚さ50μmのフィルムとした。フィルム50gを2cm平方に切り出し、500ccのガラス管に充填、密封した後、40℃のオーブンにて60分間加熱した。この後、室温まで冷却し、上記パネラーによる同様の判定を行った。

【0028】（水充填フィルムの味覚評価）上記フィルムの臭気評価用に成膜したフィルムを20cm平方に切り出し、2枚を重ねて3方をヒートシールし、袋を作成した。この袋にミネラルウォーター50mlを充填し、残る1方をヒートシールして密封袋とした後、5℃の冷蔵庫に3日間保存し、味覚評価用サンプルとした。3日後、各密封袋中のミネラルウォーターをガラス製のコップに入れ、上記パネラーによる味覚評価を行った。判定基

準は、元のミネラルウォーターの味覚と比較して、

0：全く違う

1：わずかに違う

2：はっきり違う

とし、10名の合計値で表した。

【0029】実施例1

高温高压重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を $900\text{ kg f/cm}^2\text{G}$ に、1-ヘキセン濃度を37.4モル%になるように設定した。そして、反応器を1500rpmで撹拌した。一方、別の容器でシクロペンタジエニル誘導体を含有する有機遷移金属化合物(I)としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液に、有機金属化合物(III)としてトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当たり250倍モルになるように加えた。さらに、前記触媒成分と反応してイオン性の錯体を形成する化合物(II)としてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当たり2倍モルになるように加えて触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を $120\text{ cm}^3/\text{時間}$ の速度で反応器に連続的に供給し、反応器の温度を 165°C になるように設定して重合を行いポリマーを得た。続いて、上記ポリマー100重量部に対して、イルガノックス1076[日本チバガイギー製]を0.15重量部、IRGAFOS P-EPQ FF[日本チバガイギー製]を0.03重量部、IRGAFOS 168[日本チバガイギー製]を0.08重量部、ニュートロン S[日本精化製]を0.04重量部、シルトンPF-6[水沢化学工業製]を0.2重量部添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、単軸押出機で熔融混練し、冷却しペレット化した。その後、ホッパードライヤーにペレットを投入し、 60°C で48時間、送風媒体として空気を用いて熱風乾燥を行い、上記ペレットをヘッドスペースガスクロマトグラフィー分析により測定した結果、Q値は252であった。同ペレットの臭いの評価を行った結果、臭気レベルは4であった。また、同ペレットをフィルム化し、臭いの評価を行った結果、臭気レベルは3であった。また、同フィルムを製袋し、水を充填し、味覚評価を行ったところ、味覚レベルは3であった。その結果を表1に示す。

【0030】実施例2

重合温度を 140°C 、1-ブテンを64.1モル%とし、 40°C で24時間処理を行った以外は、実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0031】実施例3

ペレット化した後、 60°C の熱水に共重合体1kgに対して $0.3\text{ m}^3/\text{hr}$ の空気を導入しながら12時間浸

漬し、その後、乾燥器に導入して 40°C で12時間乾燥を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0032】実施例4

〔予備重合触媒の調整〕500mlのガラスフラスコに、シリカ(表面積 $126\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径282オングストローム、細孔容積 1.13 cc/g 、 700°C 、5時間焼成)1.29gとトルエン30mlを加え懸濁状にした。そこへメチルアルミノキサン(3.12モル/l)5.04mlを加え、室温で1時間撹拌した。その後、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液(0.0019モル/l)108mlを加え、室温で30分間撹拌した。次いで、デカン85mlを加え、エチレンを常圧で導入し、 30°C で7時間予備重合を行った。予備重合終了後、ブリッジフィルターにより溶液を除去し、ヘキサン200mlで洗浄を5回行った。この結果、シリカ1gに対してジルコニウム0.0097ミリモル、アルミニウム7.04ミリモルおよびポリエチレン16.3gを含有する予備重合触媒が得られた。

【0033】〔重合〕内容積2lのステンレススチール製電磁撹拌式オートクレーブ内を窒素で置換し、 200°C で20時間乾燥した食塩200gを触媒の分散媒として入れ、内温を 75°C に調整した。次いで、上記で調整した予備重合触媒(ジルコニウム2.5マイクロモルに相当)とトリイソブチルアルミニウム1.5ミリモルおよびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート12.5マイクロモルを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちに1-ブテンを内圧が $0.1\text{ kg f/cm}^2\text{G}$ となるように導入した。続いてエチレンガスを導入し、オートクレーブ内圧が $8\text{ kg f/cm}^2\text{G}$ となるように連続的にエチレンガスを加えながら 80°C で30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解除去した後乾燥し、ポリマーを得た。その後は、 60°C で24時間処理を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0034】実施例5

溶媒としてIPソルベント1620(出光石油化学製)600mlを1l反応器に加え、これに1-ヘキセン20mlを加え、反応器の温度を 150°C に設定した。そして、この反応器に圧力が $20\text{ kg f/cm}^2\text{G}$ となるようにエチレンを供給した。一方、別の容器においてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド0.5マイクロモルをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(トリイソブチルアルミニウム20wt%)をアルミニウム換算125マイクロモル加えて1時間撹拌した。次に、この混合物をN,N-ジメチルア

ニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート 1.0 マイクロモルをトルエン1mlに溶解した溶液に加えて10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に供給した。混合物を反応器に供給した後、150℃に保持したまま反応器を1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、100℃で6時間乾燥し、ポリマーを得た。その後は、実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0035】実施例6

実施例1の方法に従ってペレット化し、ホッパードライヤーにペレットを投入し、60℃で共重合体1kgに対して0.1m³/hrの空気を導入して48時間熱風乾燥を行った。その後、60℃の熱水に共重合体1kgに対して0.03m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬した後、乾燥器に導入して40℃で12時間乾燥を行った。その結果を表1に示す。

【0036】比較例1

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を800kgf/cm²Gに、1-ヘキセン濃度を45.2モル%になるように設定した。そして、反応器を1500rpmで攪拌した。別の容器でチ

ーグラー型触媒とトリエチルアルミニウムをそのモル比がAl/Ti=3になるようにノルマルヘプタンに溶解して触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を反応器に連続的に供給し、反応温度を220℃になるように設定して重合を行いポリマーを得た。空気の導入量を2.0m³/hrとした以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0037】比較例2

ホッパードライヤーで240時間熱風乾燥を行った以外は比較例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0038】比較例3

ペレット化した後、60℃の熱水に共重合体1kgに対して0.3m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して40℃で12時間乾燥を行った以外は比較例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0039】比較例4

比較例1で処理を行った後、60℃の熱水に共重合体1kgに対して0.3m³/hrの空気を導入しながら12時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して40℃で12時間乾燥を行った。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	コモノマー	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	低臭化処理条件				Q値	ペレット 臭気評価	フィルム 臭気評価	味覚評価
				方法	時間 (hr)	導入気体量 (空気-m ³ /hr)	温度 (℃)				
実施例1	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	252	4	3	3
実施例2	C4	3.0	0.895	※1	24	0.1	40	750	2	2	2
実施例3	C6	3.2	0.917	※2	12	0.03	60	210	4	4	4
実施例4	C4	0.01	0.923	※1	24	0.1	60	232	4	3	3
実施例5	C6	0.5	0.920	※1	48	0.1	60	313	3	2	3
実施例6	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	950	2	1	1
				※2	12	0.03	60				
比較例1	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	20	16	14	13
比較例2	C6	2.0	0.920	※1	240	2.0	60	125	12	11	11
比較例3	C6	2.0	0.920	※2	12	0.3	60	9.8	16	15	14
比較例4	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	35	15	13	13
				※2	12	0.3	60				

※1：ホッパードライヤー処理

※2：熱水浸漬処理

MFRおよび密度は、JIS K6760に準拠して測定した。

C4：1-ブテン、C6：1-ヘキセン

【0041】

【発明の効果】本発明のエチレン・α-オレフィン共重合体の製造方法は、その中に含まれる炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量をQ値が200以上になるように処理を行うことにより、臭気を少なくすることができるという効果を有するものであり、本発明の製

造方法によれば、臭気の少ないエチレン・α-オレフィン共重合体を極めて容易に製造することができる。そのため、本発明により得られるエチレン・α-オレフィン共重合体は、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートおよび医療容器などに適し、実用上極めて有用である。

D26

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of manufacturing ethylene and an alpha olefin copolymer suitable for the use of a food-grade container, the film for food packing, a sheet, or a medical container with few bad smells, especially in detail about ethylene and an alpha olefin copolymer.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since ethylene and an alpha olefin copolymer are excellent in ** (heat-sealing nature, the safety to contents, health nature, etc. as wrapping of typical application, it is used for the innermost side of wrapping in many cases. However, to ethylene and an alpha olefin copolymer. The volatile constituent originating in polymerization operation of the various low molecular weight compounds etc. which carried out the byproduction at the time of the various solvents added by the unreacted monomer, the polymerization system, and the catalyst and a polymerization may remain, and a bad smell may remain even in the wrapping not only after becoming a generation cause of the emitting smoke at the time of processing, a discharge from the eyes, and a nasty smell but processing by it. Since the bad smell generated from ethylene and an alpha olefin copolymer will shift and not only the scent of foodstuffs but the taste will be impaired when such a material is used for a package of foodstuffs, to use it especially as wrapping, it is necessary to reduce a bad smell. The method of fully performing desiccation in the case of polymerization operation, the method of extracting with a solvent, the method of deaerating at the time of a granulation, the method of heating by a hot wind, etc. are known, for example as a reducing method of the bad smell of the ethylene and the alpha olefin copolymer produced by polymerizing under Ziegler type catalyst existence. However, removal of the odor component was difficult for the ethylene and the alpha olefin copolymer produced by polymerizing under Ziegler type catalyst existence by any method of these.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention aims at offer of the manufacturing method of ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that ethylene and an alpha olefin copolymer produced by polymerizing under metallocene catalyst existence can be made into what has a few bad smell very easily, and that correlation was between content of a volatile constituent in it, and strength of a bad smell, and reached this invention.

[0005]Resin produced by this invention carrying out copolymerization of ethylene and the alpha olefin of the carbon numbers 3-20 under metallocene catalyst existence Namely, per 1 kg of ethylene and alpha olefin copolymers, (a) With 30-150 ** air or inactive gas, by a flow of 0.03-3-m³/hr with hot water of less than the melting point of 0.5 to 72-hour desiccation, and/or (b) not less than 30 ** ethylene and an alpha olefin copolymer. Air or inactive gas of a flow of 0.001-0.5-m³/hr is introduced, It is immersed for 0.5 to 30 hours, and is related with a manufacturing method of ethylene and an alpha olefin copolymer making or more into 200 a value (Q) after desiccation of a total amount (normal hexane conversion) of a with a carbon number of 12 or

less measured with headspace gas chromatography volatile constituent before desiccation.

[0006] Hereafter, details of this invention are explained.

[0007] Ethylene and an alpha olefin copolymer used for this invention can be manufactured by a method currently indicated by gazette which is illustrated below, for example.

[0008] JP,60-35006,A, JP,60-35007,A, JP,60-35008,A, JP,61-296008,A, JP,63-22804,A, JP,3-163008,A, JP,58-19309,A, JP,60-862,A, JP,63-61010,A, JP,63-152608,A, JP,63-264606,A, JP,63-280703,A, JP,64-6003,A, JP,1-95110,A, JP,3-62806,A, JP,1-259004,A, JP,64-45406,A, JP,60-106808,A, JP,60-137911,A, the Patent Publication Showa No. 501369 [63 to] gazette, JP,61-221207,A, JP,2-22307,A, JP,2-173110,A, JP,2-302410,A, JP,1-129003,A, JP,1-210404,A, JP,3-66710,A, JP,3-70710,A, JP,1-207248,A, JP,63-222177,A, JP,63-222178,A, JP,63-222179,A, JP,1-12407,A, JP,1-301704,A, JP,1-319489,A, JP,3-74412,A, JP,61-264010,A, JP,1-275609,A, JP,63-251405,A, JP,64-74202,A, JP,2-41303,A, JP,1-31488,A, JP,3-56508,A, JP,3-70708,A, JP,3-70709,A, JP,4-8704,A, JP,4-11604,A, JP,4-213305,A, JP,5-310829,A, JP,5-320242,A, JP,6-228222,A, EP No. 0612769 gazette, etc. are mentioned.

[0009] Organic transition metal (I) in which this ethylene and alpha olefin copolymer contain a cyclopentadienyl derivative, for example, the bottom of existence of a catalyst which consists of compound (II) and/or organic metallic compound (III) which react to this and form a complex of ionicity — ethylene — although it can manufacture by independent or carrying out copolymerization of ethylene and the alpha olefin of the carbon numbers 3-20, it is not limited to these.

[0010] As alpha olefin of the carbon numbers 3-20, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nona decene, 1-eicosene, styrene, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used for copolymerization among these.

[0011] Gestalten of above-mentioned ethylene and alpha olefin copolymer may be any, such as powder which restriction in particular does not have and was obtained by polymerization operation, a pellet produced by corning it, a container produced by fabricating by various kinds of methods, a film, a sheet, and other mold goods.

[0012] In the range of a grade which does not spoil an effect of this invention, if needed Other resin, Additive agents generally used for thermoplastics, such as an antioxidant, a spray for preventing static electricity, an antiblocking agent, lubricant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, inorganic matter and an organic bulking agent, a nucleating agent, a rarefaction agent, colorant, organic peroxide, a catalyst neutralizer, and a plasticizer, may be used.

[0013] Ethylene and an alpha olefin copolymer obtained using a metallocene catalyst, Since [with little / since composition distribution is narrower than what was obtained using a Ziegler type catalyst / and / ullage of a low molecular weight constituent leading to a bad smell] polymerization activity is high, there are few amounts of residual solvents and it is possible to make it easily what has a few bad smell.

[0014] If a polymerization is performed under metallocene catalyst existence about a polymerization method, may use which method, for example, a polymerization in a high-pressure-polymerization method, In order to suppress a chain transfer reaction leading to not less than 120 ** and a molecular weight fall in order to maintain a polymer to solution states and to improve polymerization activity, and not to reduce polymerization activity, it is preferred that a pressure more than 500 kgf/cm²G performs at temperature of 300 ** or less. Since a copolymer of a polymerization in gas phase polymerization process is powder state voice, it is required to be 100 ** or less undesirably [an elevated temperature], and although a minimum in particular of polymerization temperature is not limited, in order to improve polymerization activity, not less than 50 ** is preferred. In order to improve polymerization activity, it is preferred to carry out using a catalyst component, an organoaluminium compound, and an ionized ionic compound which carry out precuring by an olefin beforehand. A polymerization in a solution polymerization method needs to be not less than 120 ** in consideration of polymerization temperature raising that copolymers are solution states and polymerization activity. Although a maximum in particular of

polymerization temperature is not limited, in order to suppress a chain transfer reaction leading to a molecular weight fall and not to reduce catalyst efficiency, 300 °C or less is preferred. Although not limited in particular for a pressure at the time of a polymerization, in order to raise polymerization activity, more than atmospheric pressure is preferred.

[0015] In order to obtain ethylene and an alpha olefin copolymer in which a bad smell has been improved, In a method of fully drying powder in a manufacturing process, a method of washing with a hydrocarbon solvent, and a process carried on a pellet, Form deaeration equipment in an extrusion machine and a method of deaerating at the time of melting and this deaeration are faced, A method which water is added, and there are a method of heightening the deaeration effect, a method of drying a pellet under a hot wind again with a hopper dryer etc. further again, a method of immersing a pellet in hot water, etc., and immerses a pellet especially in hot air drying and hot water in a hopper dryer is effective.

[0016] Especially in a method of drying by a hot wind, although not limited, For example, a pellet of ethylene and an alpha olefin copolymer is put into a hopper dryer, 0.03–3 m³/hr per kg of ethylene and alpha olefin copolymer, Preferably a hot wind of 0.05–2 m³/hr 0.5 to 72 hours, Although air or inactive gas is usually used as a medium which ventilates preferably for 1 to 48 hours, should just carry out and ventilates by heating a hot wind to 30–150 °C and a desirable temperature lower 10 °C than softening temperature of a copolymer, it is air preferably. If low bromination effect in which processing time is sufficient in less than 0.5 hour is not acquired and 72 hours is exceeded, the number of silos increases and it is not desirable on production. Since weld of a copolymer will be caused in a hopper dryer if effect with treatment temperature sufficient at less than 30 °C is not acquired but 150 °C is exceeded, it is not desirable. When there are few amounts of hot winds than 0.03 m³/hr, since being spread of a volatile constituent becomes insufficient, sufficient effect is not acquired. When more than 3 m³/hr, since productive efficiency worsens, it is not desirable.

[0017] Although not limited, temperature of hot water made immersed is the temperature of less than the melting point of not less than 30 °C ethylene and an alpha olefin copolymer, and is made usually preferably immersed below not less than 40 °C 100 °C not less than 30 °C 130 °C or less especially in a method of immersing in hot water. Although ethylene and an alpha olefin copolymer by which quantity of hot water made immersed is usually processed, and more than the capacity are used, 2 times the amount or more is used preferably. Although processing time in particular does not have restriction and it is adjusted timely by quantity of gas introduced into temperature of hot water, and hot water, it is usually 1 to 12 hours preferably for 0.5 to 30 hours. Although general gases, such as air and inactive gas, are used as a gas introduced into hot water, a gaseous mixture of air or air, and inactive gas is used preferably — an introduction amount — 0.001–0.5 m³/hr per kg of ethylene and alpha olefin copolymer — it is the range of 0.03–0.3 m³/hr preferably. Since effect with the above-mentioned treatment temperature sufficient at less than 30 °C is not acquired but weld of a copolymer is caused above the melting point of ethylene and an alpha olefin copolymer, it is not desirable. When there are few amounts of hot water made immersed than ethylene and an alpha olefin copolymer, and the capacity, since a copolymer is not fully immersed with hot water, sufficient effect is not acquired. When there is less introductory quantity of gas than 0.001 m³/hr, since being spread of a volatile constituent becomes insufficient, sufficient effect is not acquired. When more than 0.5 m³/hr, since productive efficiency worsens, it is not desirable. Since productive efficiency will worsen if low bromination effect in which processing time is sufficient in less than 0.5 hour is not acquired and 30 hours is exceeded, it is not desirable on production.

[0018] The two above-mentioned disposal methods may be used together.

[0019] It faces improving a bad smell with the above-mentioned disposal method, and a total amount of a volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less hydrocarbon is made into an index, and if each processing condition is set up so that a value (Q) after desiccation of this total amount (normal hexane conversion) before desiccation may become 200 or more, sufficient bad smell improvement can be attained.

[0020](Measurement of a bad smell by headspace gas chromatography) Ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells acquired by polymerizing under metallocene catalyst existence of this invention, Values (Q) after desiccation of a total amount (normal hexane conversion) of a volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less measured with headspace gas chromatography hydrocarbon before desiccation are 200 or more things. If this value is 200 or more, a bad smell which shifts to contents packed with a bad smell generated from this copolymer or this copolymer can be made into a thing of a grade which cannot understand or is not worried by people's sense of smell.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0022] The volatile constituent which ethylene and an alpha olefin copolymer contain was performed, when the 60-minute heating back analyzed this copolymer in a well-closed container and it analyzed a gas phase portion with headspace gas chromatography at 150 °C under a nitrogen atmosphere.

[0023] The details of headspace-gas-chromatography measurement and a bad smell evaluation condition are as follows.

[0024] (Headspace-gas-chromatography measurement) Measurement of ethylene and an alpha olefin copolymer was performed according to the conditions of following °C - °C.

[0025] °C device headspace-gas-chromatography: — Shimazu GC9A °C column-packing-material: — chromatography packing company ULBON-HP capillary tube: — 0.53 mm in inside diameter, and amount: of length 15m °C test portion samples 7g (it weighs precisely under a nitrogen atmosphere)

Sample bottle: Glass (capacity of 20 cc)

°C Condition insulation temperature of gas chromatography :. 150 °C incubation time :. initial temperature [of a 60 minute column]: — 45 °C column initial time: — 10-minute column heating-rate: — a part for 10 °C/— column terminal temperature: — 250 °C column last time: — 10-minute vaporizing chamber temperature: — 150 °C syringe temperature: — 150 °C detector polarity: — 1 detector range: — one cycle: — it measuring on condition of °C of the 70-minute above - °C, and, The total peak area of with a carbon number of 12 or less hydrocarbon was made into the total amount of volatile matter content, and a fixed quantity was performed by normal hexane conversion.

[0026] (Bad smell evaluation of a pellet) After filling up 500-cc glass sample bottles with the pellet 100g and sealing it, it allowed to stand at the room temperature for 24 hours, and stinking thing strength was judged by ten persons' panelist. the judging standard in a panelist — 0: — it does not stink at all — 1: — 2: which stinks slightly — 3: which stinks clearly — it presupposed that it stinks violently and ten persons' total value estimated.

[0027] (Bad smell evaluation of a film) With an inflation apparatus 50 mm in diameter, 10 kg of pellets were used as the 50-micrometer-thick film with the molding temperature of 160 °C. After starting 50 g of films to 2-cm square and filling up and sealing to a 500-cc glass tube, it heated for 60 minutes in 40 °C oven. Then, it cooled to the room temperature and the same judgment by the above-mentioned panelist was performed.

[0028] (Taste evaluation of a water restoration film) The film which formed membranes to bad smell evaluation of the above-mentioned film was started to 20-cm square, the methods of three were heat sealed for two sheets in piles, and the bag was created. After having filled up this bag with 50 ml of mineral WOTA, heat sealing the method of one which remains and using it as a sealing bag, it saved for three days in a 5 °C refrigerator, and was considered as the sample for taste evaluation. Mineral WOTA in [of three days after] each sealing bag was put into glass glasses, and taste evaluation by the above-mentioned panelist was performed. comparing a judging standard with the taste of original mineral WOTA — 0: — it is not different at all — 1: — 2: which is slightly different — supposing that it is different clearly — ten persons' total value — a table — the bottom.

[0029] It polymerized using the reactor with which the example 1 high-temperature-high-pressure polymerization was equipped. Ethylene and 1-hexene were first pressed fit in the

reactor continuously, and it set up total pressure set to 900 kgf/cm²G and become 37.4-mol% about 1-hexene concentration. And the reactor was agitated at 1500 rpm. As organotransition metal compound (I) which contains a cyclopentadienyl derivative with another container on the other hand, to the toluene solution of diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride. As organic metallic compound (III), the toluene solution of triisobutylaluminum was added so that aluminum might become a 250 time mol per zirconium. As compound (II) which reacts to said catalyst component and forms the complex of ionicity, the toluene solution of N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate was added so that boron might become a double mol per zirconium, and the catalyst solution was obtained. Then, the obtained catalyst solution was continuously supplied to the reactor at the rate of 120-cm³ / time, it polymerized by having set up the temperature of the reactor become 165 **, and polymer was obtained. IRUGA NOx 1076 [Ciba-Geigy Japan make] to the polymer 100 above-mentioned weight section Then, 0.15 weight sections, IRGAFOS P-EPQ FF [Ciba-Geigy Japan make] 0.03 weight sections, They are 0.08 weight sections and a neutron about IRGAFOS 168[Ciba-Geigy Japan make]. S 0.04 weight section and siluton PF-6 [0.2-weight section] [the product made from the Mizusawa chemical industry] was added, with the Henschel mixer, after mixing, melt kneading was carried out, it cooled and the [Nippon Fine Chemical make] was pelletized with the single screw extruder. Then, Q value was 252, as a result of supplying a pellet to a hopper dryer, performing hot air drying at 60 ** for 48 hours, using air as an air blasting medium and measuring the above-mentioned pellet by headspace-gas-chromatography analysis. As a result of performing stinking thing evaluation of the pellet, the bad smell level was 4. As a result of film-izing the pellet and performing stinking thing evaluation, the bad smell level was 3. The taste level was 3, when the film was manufactured, it was filled up with water and taste evaluation was performed. The result is shown in Table 1.

[0030]140 ** and 1-butene were made into 64.1-mol % for example 2 polymerization temperature, and it carried out according to Example 1 except having performed 24 time processings at 40 **. The result is shown in Table 1.

[0031]After pelletizing example 3, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and carried out according to Example 1 except having introduced into the oven and having performed desiccation at 40 ** after that, for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0032]1.29 g of silica (surface area 126m²/g, the pole diameter of 282 A, pore volume 1.13 cc/g, 700 **, 5-hour calcination) and 30 ml of toluene were added to the example 4 [adjustment of precuring catalyst] 500ml glass flask, and it was made suspended state. 5.04 ml of toluene solutions (3.12 mol/(l.)) of methyl aluminoxane were added there, and it agitated at the room temperature for 1 hour. Then, 108 ml of toluene solutions (0.0019 mol/(l.)) of ethylene bis (indenyl)zirconium dichloride were added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature. Subsequently, 85 ml of Deccan was added, ethylene was introduced by ordinary pressure, and precuring was performed at 30 ** for 7 hours. The bridge filter removed the solution after the end of precuring, and it washed 5 times by 200 ml of hexane. As a result, the precuring catalyst which contains zirconium 0.0097 millimol, aluminum 7.04 millimol, and the polyethylene 16.3g to 1 g of silica was acquired.

[0033][Polymerization] Nitrogen replaced the inside of the product electromagnetic-stirring type autoclave made from a stainless steel with a content volume of 2 l., the salt 200g dried at 200 ** for 20 hours was put in as carrier fluid of a catalyst, and the internal temperature was adjusted to 75 **. It ranks second, What mixed precuring catalyst [which was adjusted above] (equivalent to zirconium 2.5 micromole) and triisobutylaluminum 1.5 millimol and N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate 12.5 micromole was inserted in autoclave. Promptly, 1-butene was introduced so that internal pressure might be set to 0.1 kgf/cm²G. Then, ethylene was introduced, and the polymerization was performed for 30 minutes at 80 **, adding ethylene continuously so that autoclave internal pressure may be set to 8 kgf/cm²G. It cooled after the end of a polymerization, the unconverted gas was driven out, and the mixture of

produced polymer and salt was taken out. Pure water washed this mixture, salt was dried after carrying out dissolution removal, and polymer was obtained. After that, according to Example 1, it carried out except having performed 24 time processings at 60 **. The result is shown in Table 1.

[0034]IP solvent 1620 (product made from Idemitsu petrochemistry) 600ml is added to a 1l. reactor as example 5 solvent, and it is 1-hexene to this. 20 ml was added and the temperature of the reactor was set as 150 **. And ethylene was supplied so that a pressure might be set to 20 kgf/cm²G at this reactor. On the other hand in another container, diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride 0.5 micromole is dissolved in toluene, there — the toluene solution (triisobutylaluminum 20wt%) of triisobutylaluminum — aluminum conversion 125 micromole — in addition, it agitated for 1 hour. Next, it is N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate about this mixture. In addition to the solution which dissolved 1.0 micromole in 1 ml of toluene, it agitated for 10 minutes, and the mixture obtained here was supplied to said reactor by nitrogen pressure. After supplying a mixture to a reactor, agitated the reactor at 1500 rpm for 1 hour, holding at 150 **, the copolymerization reaction was made to perform, the acquired resultant was dried at 100 ** under the vacuum for 6 hours, and polymer was obtained. After that, it carried out according to Example 1. The result is shown in Table 1.

[0035]It pelletized in accordance with the method of example 6 Example 1, the pellet was supplied to the hopper dryer, the air of 0.1-m³/hr was introduced to 1 kg of copolymers at 60 **, and hot air drying was performed for 48 hours. Then, after being immersed for 12 hours, introducing the air of 0.03-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, it introduced into the oven and desiccation was performed at 40 ** for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0036]It polymerized using the reactor with which the comparative example 1 high-temperature-high-pressure polymerization was equipped. Ethylene and 1-hexene were first pressed fit in the reactor continuously, and it set up total pressure set to 800 kgf/cm²G and become 45.2-mol% about 1-hexene concentration. And the reactor was agitated at 1500 rpm. It dissolved in the normal heptane and the catalyst solution was obtained so that the mole ratio might be set to aluminum/Ti=3 in a Ziegler type catalyst and triethylaluminum with another container. Then, the obtained catalyst solution was continuously supplied to the reactor, it polymerized by having set up reaction temperature become 220 **, and polymer was obtained. According to Example 1, it carried out except having set the introduction amount of air to 2.0-m³/hr. The result is shown in Table 1.

[0037]According to the comparative example 1, it carried out except comparative example 2 hopper dryer having performed hot air drying for 240 hours. The result is shown in Table 1.

[0038]After pelletizing comparative example 3, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and carried out according to the comparative example 1 except having introduced into the oven and having performed desiccation at 40 ** after that, for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0039]After processing by the comparative example 4 comparative example 1, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and after that, it introduced into the oven and desiccation was performed at 40 ** for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	コモノマー	M F R (g/10g)	密 度 (g/cm ³)	低 臭 化 処 理 条 件				Q 値	ペレット 臭気評価	フィルム 臭気評価	味覚評価
				方法	時 間 (hr)	導入気体量 (空気-m ³ /hr)	温 度 (°C)				
実施例 1	C 6	3. 2	0. 9 1 7	※1	4 8	0. 1	6 0	2 5 2	4	3	3
実施例 2	C 4	3. 0	0. 8 9 5	※1	2 4	0. 1	4 0	7 5 0	2	2	2
実施例 3	C 6	3. 2	0. 9 1 7	※2	1 2	0. 0 3	6 0	2 1 0	4	4	4
実施例 4	C 4	0. 0 1	0. 9 2 3	※1	2 4	0. 1	6 0	2 3 2	4	3	3
実施例 5	C 6	0. 5	0. 9 2 0	※1	4 8	0. 1	6 0	3 1 3	3	2	3
実施例 6	C 6	3. 2	0. 9 1 7	※1	4 8	0. 1	6 0	9 5 0	2	1	1
				※2	1 2	0. 0 3	6 0				
比較例 1	C 6	2. 0	0. 9 2 0	※1	4 8	2. 0	6 0	2 0	1 6	1 4	1 3
比較例 2	C 6	2. 0	0. 9 2 0	※1	2 4 0	2. 0	6 0	1 2 5	1 2	1 1	1 1
比較例 3	C 6	2. 0	0. 9 2 0	※2	1 2	0. 3	6 0	9. 8	1 6	1 5	1 4
比較例 4	C 6	2. 0	0. 9 2 0	※1	4 8	2. 0	6 0	3 5	1 5	1 3	1 3
				※2	1 2	0. 3	6 0				

※1：ホッパードライヤー処理

MFRおよび密度は、JIS K6760に準拠して測定した。

※2：熱水浸漬処理

C4：1-ブテン、C6：1-ヘキセン

[0041]

[Effect of the Invention] The manufacturing method of the ethylene and the alpha olefin copolymer of this invention, By processing so that Q value may become 200 or more, the total amount of the volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less contained in it hydrocarbon, It has the effect that it can lessen [bad smell], and according to the manufacturing method of this invention, ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells can be manufactured very easily. Therefore, especially the ethylene and the alpha olefin copolymer obtained by this invention fit a food-grade container, the film for food packing, a sheet, a medical care container, etc., and is very useful practically.

[Translation done.]

